

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4339516号
(P4339516)

(45) 発行日 平成21年10月7日(2009.10.7)

(24) 登録日 平成21年7月10日(2009.7.10)

(51) Int.Cl.	F I		
GO3G 9/08 (2006.01)	GO3G	9/08	374
GO3G 9/087 (2006.01)	GO3G	9/08	
	GO3G	9/08	375
	GO3G	9/08	325
	GO3G	9/08	331

請求項の数 16 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2000-562803 (P2000-562803)	(73) 特許権者	506254444
(86) (22) 出願日	平成11年7月27日 (1999.7.27)		ミツビシ・カガク・イメージング・コーポ レイション
(65) 公表番号	特表2002-521736 (P2002-521736A)		MITSUBISHI KAGAKU I MAGING CORPORATION
(43) 公表日	平成14年7月16日 (2002.7.16)		アメリカ合衆国、バージニア州 2332 0、チェサピーク、ボルボ・パークウェイ 401
(86) 国際出願番号	PCT/US1999/016681		401 Volvo Parkway, Chesapeake, Virgini a 23320, U. S. A
(87) 国際公開番号	W02000/007073	(74) 代理人	100058479
(87) 国際公開日	平成12年2月10日 (2000.2.10)		弁理士 鈴江 武彦
審査請求日	平成18年7月12日 (2006.7.12)	(74) 代理人	100091351
(31) 優先権主張番号	09/122,794		弁理士 河野 哲
(32) 優先日	平成10年7月27日 (1998.7.27)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ゴーストの減少による複写の質を強化するための静電現像剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

画像形成粒子を含むトナー成分(1)と、無機酸化物粒子をオクタメチルシクロテトラシロキサンの疎水性処理に供することにより得られた粒子(2)の混合物を含み、前記無機酸化物粒子は、前記オクタメチルシクロテトラシロキサンの0.01~100重量部と前記無機酸化物粒子の100重量部とを混合することにより疎水性処理され、前記粒子(2)は、0.05~5重量%の量で存在する静電現像剤。

【請求項2】

前記トナー成分は、一成分トナーまたは二成分トナーである請求項1に記載の静電現像剤。

【請求項3】

前記成分(2)の粒子は、SiO₂、Al₂O₃、W₂O₃、ZrO₂、SeO、TiO₂、ZnO、およびMgOからなる群から選ばれた無機酸化物を含む請求項1に記載の静電現像剤。

【請求項4】

前記無機酸化物はSiO₂である請求項3に記載の静電現像剤。

【請求項5】

前記トナー成分は一成分トナーである請求項1に記載の静電現像剤。

【請求項6】

前記画像形成粒子は、磁性粉末およびバインダ-樹脂を含む請求項1に記載の静電現像

剤。

【請求項 7】

前記バインダ - 樹脂と磁性粉末の重量比は、1 : 3 ~ 7 : 1 である請求項 6 に記載の静電現像剤。

【請求項 8】

前記バインダ - 樹脂は、スチレン樹脂、飽和ポリエステル樹脂、および不飽和ポリエステル樹脂からなる群から選ばれる請求項 6 に記載の静電現像剤。

【請求項 9】

前記画像形成粒子は、静電現像中、負の帯電を示す請求項 1 に記載の静電現像剤。

【請求項 10】

前記トナーは、5 ~ 12 μm の平均粒子サイズを有する請求項 1 に記載の静電現像剤。

【請求項 11】

前記成分 (2) は、1 m^2 / g 以上の BET 比表面積を有する請求項 1 に記載の静電現像剤。

【請求項 12】

前記成分 (2) は、30 m^2 / g 以上の BET 比表面積を有する請求項 1 に記載の静電現像剤。

【請求項 13】

前記成分 (2) は、100 m^2 / g 以上の BET 比表面積を有する請求項 1 に記載の静電現像剤。

【請求項 14】

前記疎水性処理は、他の有機シリコン化合物と組合されずに、オクタメチルシクロテトラシロキサンにより行われる請求項 1 に記載の静電現像剤。

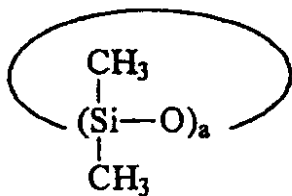
【請求項 15】

前記疎水性処理は、1 種またはそれ以上の非環式有機シリコン化合物と組合せて、オクタメチルシクロテトラシロキサンにより行われる請求項 1 に記載の静電現像剤。

【請求項 16】

画像形成粒子を含むトナー成分 (1) と、無機酸化物または有機粒子を下記式を有するジメチルシクロポリシロキサンによる疎水性処理に供することにより得られた粒子 (2) の混合物を含み、前記無機酸化物粒子は、前記オクタメチルシクロテトラシロキサンの 0.01 ~ 100 重量部と前記無機酸化物粒子の 100 重量部とを混合することにより疎水性処理され、前記粒子 (2) は、約 0.05 ~ 5 重量% の量で存在する静電現像剤。

【化 1】



式中、a は 3 ~ 6 の数である。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、レーザープリンターおよび/または普通紙複写機のいずれにも有用な静電トナーに関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

電子写真における静電現像に使用される現像方法およびそれに組合されるトナーが知られており、それには、例えば、画像形成粒子と、これより大きいキャリア粒子とを用いる二成分現像方法と、磁性または非磁性画像形成粒子のみを含む、または少量の添加粒子を伴う一成分現像方法とがある。そのような現像方法は、Kirk - Othmer著、「エンサイクロペディア オフ ケミカル テクノロジー」、第4版、9 : 2 6 1 - 2 7 5 (1 9 9 4) に記載されている。

【 0 0 0 3 】

トナーによる電子写真法を用いる画像形成装置は、よく知られている。電子写真法を用いる画像形成装置では、画像は一般に、以下のプロセスによりコピー紙シート上に形成される。

10

【 0 0 0 4 】

画像保持体として役立つ光導電体を均一に帯電した後、帯電した光導電体の表面に画像を露光する。露光中の静電荷の減衰は、潜像を形成する。次いで、トナーにより現像することにより、静電潜像を可視化し、トナー画像を形成する。トナー画像は、コピー紙シート上に転写される。

【 0 0 0 5 】

近年、レーザプリンター、LEDプリンター等が開発されており、そのようなプリンターでは、画像走査部および画像出力部が相互に分離されている。これらの装置では、反転現像法、即ちトナーは、画像露光の部分の電荷が減衰された部分に付着させられる方法が採用される（これに対し、通常の現像法では、電荷が残留する部分にトナーが接着させられる。）。

20

【 0 0 0 6 】

非画像領域への画像形成粒子の転写は、通常、トナーカートリッジアセンブリーの一部である磁性スリーブローラとの接触中に形成された、“メモリーイメージ”であり、いわゆる“ゴースト”のような、画像品質の点から不所望な現象を生じさせる。ゴーストは、紙のような転写材料に静電的に転写される潜像保持部材上の、現像された画像形成パターンとして説明される。これらの画像は可視化され、形成された画像は、トナーの付着により形成された背景よりも明るい、またはトナーの付着により形成された背景よりも暗いものであり得る。“ゴースト”像が背景よりも明るい場合には、“負のゴースト像”として知られている。“ゴースト”像が背景よりも暗い場合には、“正のゴースト像”として知られている。

30

【 0 0 0 7 】

もし、ゴースト像（負または正のタイプ）が転写材料（紙）上に数回繰り返されるならば、このことは、光導電体ドラムに“メモリー欠陥”を生じさせる原因となる。しかし、もしゴースト像が転写材料（紙）上に一回だけ現れるならば、この状態は、電荷を保持することが出来ず、従って“メモリー”パターンを確立し得ない磁性スリーブローラと組合せられ得る。その成分がこの不所望な画像形成問題に最も大きく貢献することを決定することは、しばしばゴーストとの間の距離を測定することを可能とする。しかし、実際の静電プリンターまたはコピーマシンの特性、またはトナーの“流動性”、摩擦帯電特性、および指数的メモリー崩壊時間は、すべてゴースト現象に関係している。

40

【 0 0 0 8 】

オルガノシランおよびシロキサンは、電子写真の分野において様々な目的で、従来技術に開示されている。

【 0 0 0 9 】

米国特許第 5 , 6 0 4 , 0 3 9 号は、ゲル化により不溶性または不所望な生成物を生成することなく、高温において使用することが出来る改良された離型剤を開示している。ここに開示された発明は、フェーノール官能化されていないポリ（オルガノシロキサン）流体とフェーノール官能化されたポリ（オルガノシロキサン）流体との混合物を提供する。こ

50

の流体は、トナー像を受像体（紙）に融着するための融着部材の表面に塗布される。オクタメチルシクロテトラシロキサン（OCTS）が、出発物質としてそこに開示されている。

【0010】

米国特許第5,463,453号は、A)石油系およびシリコン系オイルからなるキャリア液体、およびB)着色剤とバインダー樹脂からなり、キャリア液体に分散されたトナー粒子を用いる、湿式現像ユニットを開示している。

【0011】

米国特許第5,233,008号は、メラミン-硬化ポリウレタンコーティングを含む外層を備えた、増加した耐溶媒性および耐熱性を有する、トナー溶融部材を開示している。ポリウレタンは、OCTSを含む様々な出発物質の組み合わせから得られる。

10

【0012】

米国特許第5,464,722号および第5,447,815号は、トナーの製造、および疎水性シリカ微粉末のようなトナー添加剤を処理するためのシリコンオイルおよびワニスの使用を開示している。

【0013】

しかし、上述のどの従来技術も、ゴースト像に対し、OCTSのようなジメチルシクロポリシロキサンを使用することを開示しても、示唆してもない。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、磁性スリーブローラアセンブリーと組み合わせられ得る、ゴースト像を避けるために特に配合された、トナー組成物を記載する。これらのゴースト像が現れる現象の原因は、十分には理解されていないが、これは不所望な現象である。

20

【0015】

【課題を解決するための手段】

所定の平均粒子サイズを有し、所定の表面処理を施された、有機樹脂様粒子、またはシリカのような無機粒子からなるトナーを用いることにより、画像形成粒子の非画像領域への転写なしに、高解像力での、電子写真プロセスで形成された不必要なゴースト像のない、高画像密度のクリアな画像および改良された静電記録等を許容する現象が、達成される。本発明は、低湿度条件においてさえ、これらの知見に基づき達成された。

30

【0016】

特定の表面処理は、オクタメチルシクロテトラシロキサン（OCTS）のような、ジメチルシクロポリシロキサンのみによる、または他の有機シリコン化合物との組み合わせによる処理を含む。同様に、本発明は、ジメチルシクロポリシロキサンのみにより表面処理された粒子、または他の有機シリコン化合物で表面処理された粒子との組み合わせを含む。

【0017】

本発明は、(1)画像形成粒子を含むトナー成分、および(2)無機酸化物または有機粒子にジメチルシクロポリシロキサンによる疎水性処理を施すことにより得られた粒子の混合物を含む静電現像剤である。

【0018】

【発明の実施の形態】

本発明は、トナー成分、およびジメチルシクロポリシロキサン、好ましくはOCTSにより疎水性処理を施された有機または無機酸化物粒子を含む静電現像剤である。上記疎水性処理は、“ゴースト像”として知られている不所望な現象を現象または除去するための有効な手段として示されている。

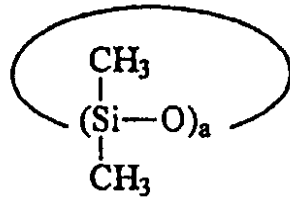
40

【0019】

ジメチルシクロポリシロキサンは、下記の式を有する。

【0020】

【化2】

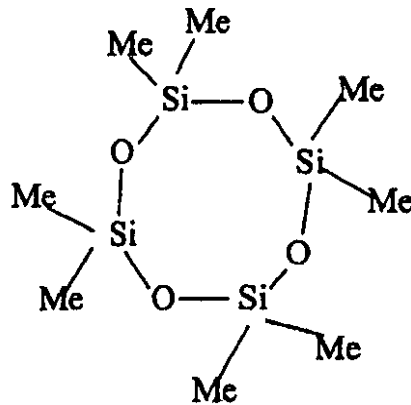


【 0 0 2 1 】

式中、aは3～6の数である。好ましくは4、即ち、この化合物はOCT5であり、これは下記の構造式を有する。

【 0 0 2 2 】

【 化 3 】



【 0 0 2 3 】

トナー成分は、磁性および非磁性一成分トナー、および二成分トナー現像剤のような、従来公知の任意のものでよい。これらのトナーでは、トナーの平均粒子サイズは、最も好ましくは約6～12μmである。二成分現像剤では、キャリア粒子は一般にトナー粒子サイズよりもかなり大きい粒子サイズを有しており、一般にトナー組成物の重量の90%を越える量、存在している。

【 0 0 2 4 】

転写電子写真法における鍵となる工程は、帯電工程、現像工程、および転写工程である。露光工程では、光は帯電した感光体表面を打撃し、感光層内に形成された移動キャリアは、表面電荷を中和する。このように、表面の電荷は、光導電層の露光領域において、反対の極性に帯電した金属基体に移動する。現像工程では、電荷を保持する熱可塑性顔料粉末（トナー）は、トナー粒子が感光体上の電荷像領域に向けられるように、感光体に近接せられる。転写工程では、紙シート（非画像領域）がトナーが付された感光体と物理的に接触させられ、紙の裏側に電荷を印加することにより、トナーは紙に転写され、それによって画像が転写される。

【 0 0 2 5 】

本発明に使用された現像剤は、画像形成粒子、および好ましくはOCT5で疎水性処理に供された他の粒子を含み、更に画像を改良するため、画像形成粒子以下の粒子サイズを有する有機または無機粒子をも含んでもよい。

【 0 0 2 6 】

本発明における画像形成粒子として、磁性粉末およびバインダーを含む磁性トナーが通常使用される。加えて、磁性粉末のないトナーを用いることが出来る。トナーは、ニーダーおよび/または押し出し機により、必要に応じて着色剤、帯電制御剤等とともに混練および分散し、冷却後に粉砕し、次いでサイズごとに分級することにより得られた、通常4～20μm、好ましくは5～15μm、より好ましくは5～12μm、そして最も好ましくは

10

20

30

40

50

6 ~ 12 μm の平均粒子サイズを有する粉末である。特定の範囲の平均粒子サイズは、50容量%を超える粒子がその範囲内の粒子サイズを有することを意味し、 d_{50} としても知られている。

【0027】

様々な公知のトナー構成成分を用いることが出来る。加えて、“重合された”トナーを用いる可能性が存在し、それによってモノマーとともにすべての成分が通常、ある時、即ち最終重合前に混合される。

【0028】

“非重合”または通常のトナーの場合、トナーのためのバインダー樹脂は、公知の熱可塑性樹脂を含む広範囲の材料から選ばれ得る。例えば、ポリスチレン、ポリクロロスチレン、ポリ-メチルスチレン、スチレン-クロロスチレンポリマー、スチレン-プロピレンコポリマー、スチレン-ブタジエンコポリマー、スチレン-ビニルクロライドコポリマー、スチレン-ビニルアセテートコポリマー、スチレン-マレイン酸コポリマー、スチレン-アクリレートコポリマー、スチレン-コポリマー（例えば、スチレン-メチルアクリレートコポリマー、スチレン-エチルアクリレートコポリマー、スチレン-ブチルアクリレートコポリマー、スチレン-オクチルアクリレートコポリマー、およびスチレン-フェニルアクリレートコポリマー）、スチレン-メタクリレートコポリマー（例えば、スチレン-メチルメタクリレートコポリマー、スチレン-エチルメタクリレートコポリマー、スチレン-ブチルメタクリレートコポリマー、およびスチレン-フェニルメタクリレートコポリマー）、スチレン-メチル α -クロロアクリレートコポリマー、およびスチレン-アクリロニトリルアクリレートコポリマーのようなスチレン樹脂（ホモポリマーまたはスチレン若しくは置換されたスチレンを含むコポリマー）、ビニルクロライド樹脂、樹脂変性マレイン酸樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、飽和または不飽和ポリエステル樹脂、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、アイオノマー樹脂、ポリウレタン樹脂、シリコーン樹脂、ケトン樹脂、エチレン-エチルエチルアクリレートコポリマー、キシレン樹脂、およびポリブチルブチラル樹脂を挙げることが出来る。好ましい樹脂としては、スチレン樹脂、および飽和または不飽和ポリエステル樹脂がある。更に、上述の樹脂は、単独に限らず、2種またはそれ以上の組み合わせとして用いることが出来る。

【0029】

本発明のトナーのための磁性粉末は、オフィスビジネス機、平紙コピー機、プリンターのための作業環境温度（0 ~ 60）でフェリ磁性を含む強磁性を示す強磁性材料を含む。例えば、マグネタイト（ Fe_3O_4 ）、マグヘタイト（ Fe_2O_3 ）、マグネタイトとマグヘタイトの複合体、フェライト（ $\text{M}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 、MはMn、Fe、Co、Ni、Cu、Mg、Zn、Cd、またはその混合結晶材料）のようなスピネルフェライト、 $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ のような六方晶フェライト、 $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ のようなガーネット型酸化物、 CrO_2 のようなルチル型酸化物、Fe、Mn、Ni、CoおよびCrのような金属、および他の強磁性合金から選択された、約0 ~ 60の温度範囲で強磁性またはフェリ磁性を示す磁性粉末を挙げることが出来る。これらの中で、3 μm 以下、より好ましくは約0.05 ~ 1 μm の平均粒子サイズを有する、マグネタイト、マグヘタイト、またはマグネタイトおよびマグヘタイトの複合体の粉末が、性能およびコストの点から好ましい。上述の磁性粉末は、単独に限らず、2種またはそれ以上の組み合わせで用いることが出来る。

【0030】

一成分磁性トナーの一製造例として、転写材料の定着特性を考慮にいと、バインダー樹脂と磁性粉末の混合重量比を、1 : 3 ~ 7 : 1の範囲内に選択することが出来る。

【0031】

トナーに使用される着色剤として、カーボンブラック、ランプブラック、ウルトラマリン、ニグロシン染料、アニリンブルー、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、ハンザイエローG、ローダミン型染料および顔料、クロムイエロー、キナクリドン、ベンジジンイエロー、ローズベンガル、トリアリルメタン染料、モノアゾおよびジスアゾ染料

10

20

30

40

50

および顔料のような公知の線量および顔料を、単独でまたは混合物で用いることが出来る。トナーへの着色剤の添加量は、バインダー樹脂100重量部に対し、好ましくは0.1~30重量部、より好ましくは0.5~10重量部である。その量が過剰では、定着特性が低く、望ましくならぬ傾向を示す。

【0032】

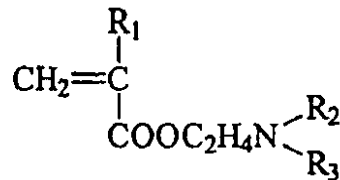
帯電制御剤の例は、文献、例えば米国特許第4,957,840号によりよく知られており、ニグロシン、および脂肪酸金属塩により変性されたその変性体；トリブチルベンジルアンモニウム-1-ヒドロキシ-4-ナフトスルホン酸塩、およびテトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレートのような第4級アンモニウム塩；ジブチル錫オキシド、ジオクチル錫オキシド、およびジシクロヘキシル錫オキシドのようなジ有機錫オキシド；
10
およびジブチル錫ボレート、ジオクチル錫ボレート、およびジシクロヘキシル錫ボレートのようなジ有機錫ボレートがある。これらの正帯電制御剤は、単独で、またはその2種またはそれ以上の混合物として使用され得る。これらの中で、ニグロシン型帯電制御剤または第4級アンモニウム塩型帯電制御剤が、特に好ましく使用され得る。

【0033】

他の型の帯電制御剤として、下記式により表されるアミノ基を有するモノマーのホモポリマーを用いることが出来る。

【0034】

【化4】



【0035】

式中、 R_1 は、Hまたは CH_3 を示し、 R_2 および R_3 は、置換または非置換のアルキル基（好ましくは $C_1 - C_4$ ）；またはアミノ基を有するモノマーと、上述の
30
スチレン、アクリレートまたはメタクリレートのような他の重合可能なモノマーとのコポリマーを示す。この場合、正帯電制御剤はまた、バインダーの機能を有する。

【0036】

一方、負の帯電制御剤を本発明に用いることが出来る。その例として、有機金属錯体またはキレート化合物を用いることが出来る。特に、アルミニウムアセチルアセトネート、鉄(II)アセチルアセトネート、および3,5-ジ-第3ブチルサリチル酸クロムを好ましく用いることが出来る。これらの中で、サリチル酸型錯体または金属塩を特に好ましく用
40
いることが出来る。

【0037】

上述の帯電制御剤は、粉体の形で用いるのが好ましい。そのような場合、その数平均粒子サイズは、好ましくは4ミクロンまたはそれ以下、より好ましくは3ミクロンまたはそれ
40
以下である。

【0038】

内部添加の場合、そのような帯電制御剤は、バインダー樹脂100重量部あたり、0.1~20重量部、より好ましくは0.2~10重量部の量で用いるのが好ましい。

【0039】

トナーの帯電は、バインダー樹脂または染料および顔料それ自体により制御され、必要ならば色再現性の点で問題を生じない帯電制御剤もまた使用され得る。帯電制御剤として、ニグロシン染料第4級アンモニウム塩のような塩基性電子付与物質が正の帯電制御剤として使用され、一方、金属キレートまたは金属染料を、適切に選定された負の帯電制御剤として用いることが出来る。

10

20

30

40

50

【0040】

帯電制御剤の追加量は、バインダー樹脂の帯電性、着色剤の添加量、分散方法、および他の添加剤の帯電性を含む製造方法の条件を考慮して、決定され得る。その量は、好ましくは、バインダー100重量部に対し、0.1～10重量部である。

【0041】

帯電制御剤または樹脂は、バインダー樹脂との混合で用いられ得る。

【0042】

本発明に用いられるトナーは、バインダー樹脂成分100重量部に対し、好ましくは0.1～20重量部、より好ましくは0.5～10重量部の低分子量ワックスを含むのがよい。本発明の磁性トナーに含まれる低分子量ワックスは、以下の物質を含み得る。即ち、脂肪族炭化水素樹脂、芳香族炭化水素樹脂、塩素化パラフィンおよびパラフィンワックス、低分子量ポリプロピレンのような脂肪族炭化水素ワックス、酸化されたポリエチレンワックスのような炭化水素ワックス；これらのブロックコポリマー；カルナバワックス、サオゾール(saozole)、モノテート(monotate)ワックス；および脱臭されたカルナバワックスのような、脂肪酸を部分的にまたは全体を脱臭することにより得られたワックスである。

10

【0043】

パルミチン酸、ステアリン酸およびモンタン酸のような直鎖飽和脂肪酸、ブラシジン酸、エレオステアリン酸、パリナリン(parinnaric)酸；ステアリルアルコール、アラキルアルコール、ベヘニルアルコール、カルナウビルアルコール、セリルアルコールおよびメリシルアルコールのような飽和アルコール；ソルビトールのような多価アルコール；リノール酸アミド、オレイン酸アミド、およびラウリン酸アミドのような脂肪酸アミド；メチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスカプリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、およびヘキサメチレンビスステアリン酸アミドのような飽和脂肪酸ビスアミド；エチレンビスオレイン酸アミド、ヘキサメチレンビスオレイン酸アミド、N, N'-ビスジ-オレイルアジピン酸アミド、N, N'-ビスジ-オレイルセバシン酸アミドのような不飽和脂肪酸アミド；キシレンビスステアリン酸アミド、およびN, N'-ジステアリルイソフタル酸アミドのような芳香族ビスアミド；ステアリン酸カルシウム、ラウリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム、脂肪族炭化水素ワックスにスッチレンおよびアクリル酸のようなビニルモノマーをグラフト重合することにより得られたワックス、ベヘン酸モノグリセリドのような脂肪酸を多価アルコールで部分的にエステル化した生成物；および植物油脂の水素化により得られた、水酸基を有するメチルエステル化合物もある。

20

30

【0044】

加えて、熱特性および物理特性等を調整するために、トナーに様々な種類の可塑剤および離型剤のような補助剤を添加してもよい。その添加量は、トナー100重量部に対し、0.1～10重量部が好ましい。

【0045】

本発明により疎水処理された有機粒子は、好ましくは樹脂状物質である。そのような樹脂状物質の例は、これらに限定されないが、ポリスチレン、ポリ(メタ)アクリル樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリ(スルフィンさん)樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリブチラル樹脂、ユリア樹脂、ウレタン/ユリア樹脂、シリコーン樹脂、ポリエチレン樹脂、テフロン樹脂等(フルオロポリマー樹脂)のような熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、その混合物、そのブロックコポリマー、そのグラフトコポリマー、そのブレンド等により例示される。

40

【0046】

本発明により疎水性処理された無機酸化物粒子は、好ましくは、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 W_2O_3 、 ZrO_2 、 SeO 、 TiO_2 、 ZnO 、および MgO からなる群から選ばれるのが好ましい。 SiO_2 が最も好ましい。

【0047】

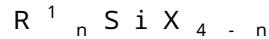
50

疎水性処理された粒子は、好ましくは $1 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上、より好ましくは $30 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上、更により好ましくは $100 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上の BET 測定値を有するのが好ましい。

【0048】

OCTSのようなシクロポリシロキサンによる粒子表面の疎水性処理では、ポリジメチルシロキサンまたはポリメチルフェニルシロキサンまたはアルキル変性シリコーンまたは弗素化シリコーンを用いるような、シラン/シロキサンのような有機シリコン処理が実施される。そのような処理の例は、米国特許第5,686,054号に記載されており、これは本明細書の一部をなす。この文献では、採用される有機シリコン化合物は、好ましくは下記式のオルガノシランである。

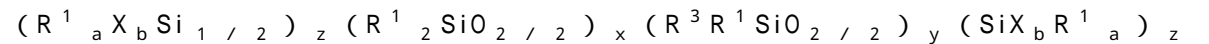
【0049】



式中、 R^1 は、同一かまたは異なっており、任意にハロゲン化された、一価の、1~18の炭素原子を有する炭化水素ラジカルであり、Xは、同一かまたは異なっており、ハロゲン、好ましくは塩素、またはOH、 OR^2 、 $\text{O}(\text{CH}_2)_x\text{OR}^2$ であり、 R^2 は、同一かまたは異なっており、1~8の炭素原子を有する一価の炭化水素ラジカルであり、nは1または2、好ましくは2であり、Xは1, 2または3、好ましくは1である。

および/または下記式のオルガノシロキサンである。

【0050】



式中、 R^1 は上述した通り、 R^2 は上述した通り、 R^3 は、 R^1 とは異なる、同一かまたは異なっており、任意にハロゲン化された、一価の、1~18の炭素原子を有する炭化水素ラジカルであり、Xは、上述した通りであり、好ましくはOHであり、aは0, 1, 2または3、好ましくは2であり、bは0, 1, 2または3、好ましくは1であり、A+Bの合計は3に等しく、xは0または1~200の整数、好ましくは10~50であり、yは0または1~200の整数、x対yは好ましくは少なくとも5対1、x+yの合計は0または1~200の整数、好ましくは10~50であり、zは0または1であり、x+yの合計が0であるならば、zは0より大きく、zは好ましくは1である。

【0051】

表面処理の簡単な方法として、例えばOCTSは、粒子の比表面積または疎水性の程度に応じて、ヘンシェルミキサー、スプレー、または液体またはガスの物理化学反応により、または米国特許第5,686,054号に記載されているような好ましい方法により、通常、有機または無機酸化物微粉体100重量部に対し、0.01~100重量部の範囲から適切に選択された比で混合される。OCTSは、直接使用され、またはトルエン、キシレン、またはトリクロロエチレンのような溶媒に溶解され、次いで、得られた溶液は粒子と混合され得る。

【0052】

本発明の疎水性処理では、OCTSまたは他のジメチルシクロポリシロキサンがシリコーン処理としてのみ用いることが出来、または粒子をシクロポリシロキサンと他のシリコン化合物の混合物で被覆するために、1種またはそれ以上の他の有機シリコン化合物と組合せて用いることが出来る。加えて、疎水性処理としてのみシクロポリシロキサンで処理された粒子は、1種またはそれ以上の他の有機シリコン化合物と混合することが出来る。

【0053】

そのため、OCTS処理に加えて、またはその代わりに、日本特許出願公開第63-139367号(1988年)に開示されているように(例えば、疎水性シリカエアロジルR972、Degussa社製)、ジメチルジクロロシラン(DNDS)、トリメチルクロロシラン(TMS)、ヘキサメチルジシリザン(HMDS)のような有機シリコン化合物を用いて、他の粒子が他の疎水性処理に供される。

【0054】

上述の疎水性処理に供された有機または無機酸化物粒子は、任意の量で使用することが出来、好ましくはゴースト減少有効量で使用することが出来る。この量は、画像形成粒子1

10

20

30

40

50

00重量部に対し、より好ましくは約0.01~5重量部、更に好ましくは0.05~3重量部の範囲内である。

【0055】

例えば、本発明のOCTSで処理された無機酸化物は、Degussa社から市販されているOCTS-処理されたフュームドシリカのエアロジルライン、特にエアロジルR104およびR106である。エアロジルR104およびR106は、エアロジル200およびエアロジル300をOCTSで後処理して疎水性にすることにより得られる。エアロジル200およびエアロジル300は、それぞれ、 $200 \pm 25 \text{ m}^2/\text{g}$ のBET並びに12mmの平均一次粒子サイズ、および $300 \pm 30 \text{ m}^2/\text{g}$ のBET並びに7mmの平均一次粒子サイズを有する疎水性フュームドシリカである。エアロジルR104およびR106のBETは、それぞれ $150 \pm 25 \text{ m}^2/\text{g}$ および $250 \pm 30 \text{ m}^2/\text{g}$ である。

10

【0056】

本発明の現像方法およびトナーが使用される、電子写真、静電記録等では、画像形成粒子は、非画像領域に転写されず、はっきりした画像が形成され、画像形成粒子の不必要な消費が抑制され、それによって大きな差異行上の利点が得られる。更に、本発明は、ゴーストと説明された現象を除去するものである。

【0057】

本発明について一般的に説明したが、例示のみの目的で提供され、特に断らない限り限定することを意図しない、所定の実施例を参照することにより、更に理解が得られ得る。これらの実施例は、以下に説明する通常のプロセス手段によりトナーを製造することを説明するが、それに限定するものではない。

20

【実施例】

すべての実施例および比較例は、“ジャンピング現像システム”技術を用いた、一般に市販されているレーザービームプリンター装置による画像形成テストに供された。常温-常湿(N, N=70°F、50%RH)および常温-低湿(N, L=70°F、15%RH)の2つの条件下で評価が実施された。後者の条件は、2つの条件のうち、より厳しい条件である。低湿は、上述したように温度および湿度が十分に制御された環境室を用いることにより得られた。表1および2に示す結果は、以下に示すテストおよび測定に基づいている。

30

【0058】

トナーの製造のための最も一般的なプロセスは、(1)予備混合、(2)混練、(3)粉碎または分級、(4)後添加、および(5)篩別の工程を含む。本発明は、特に、工程(4)、即ち適切なトナーおよびプリントの品質を確保するために、特別な添加物を後添加することに関する。以下の実施例は、トナー製造プロセスにおけるこの工程に特有のものである。それぞれの実施例および比較例では、画像形成粒子は同一であり、添加剤が異なるだけである。篩別工程(5)の後、それぞれの実施例および比較例について、ゴースト、画像密度(ID)、背景、ボイド、オフセット等を、上述の温度および湿度条件下で試験した。各例のトナーは、6-12μmの粒子サイズを有していた。

【0059】

40

実施例1

スチレン-ブチルアクリレートコポリマー(2形態、H/L=2/8、 $M_w = 22.1 \times 10^4$)100重量部；マグネタイト($os = 0.85 \text{ emu/g}$ 、 $H_c = 990 \text{ e}$ 、平均粒子サイズ=200nm)85重量部；ポリプロピレンワックス($M_n : 7000$)4重量部；およびクロム系有機金属錯体1重量部；その詳細は上述されている-は、混合機内でよく混合され、ツインスクリュー押出機により熔融-混練された。

【0060】

混練された生成物は、冷却され、ハンマーミルであらく破碎され、ジェット気流を用いて粉碎および分級され、そして分級され、それによって8.0ミクロンの体積-平均粒子サ

50

イズを有する分級された粉体を得られる。微粉体の体積ベースの分布は、100ミクロンの孔を有するCoulterカウンターモデルマルチサイザーにより測定された。次いで、上記微粉体の100重量部が、ヘンシェルミキサーにより、 $200\text{ m}^2/\text{g}$ のBET価を有するOCTSで処理された0.5重量部のR104と混合された。得られた混合物は、100メッシュのスクリーンを通され、それによってスクリーンを通過した粉体が評価され、実施例1としてラベルを付された。

【0061】

画像密度の測定は、Macbeth社から市販されているRD918密度計により測定された。1.30より大きく、好ましくは1.40より大きいI.D. 価の密度計の光メーターが、透過または反射光を測定することにより光密度を決定する。この場合、所定の画像パターンから光が反射され、初期の検量のために使用された“対照”からの、所定の“ホワイト”および黒いベタの矩形画像の双方から反射された光の光密度と比較される。画像密度は、目的物、通常はテキストまたは複写された写真画像の電子写真手段による複写からの非画像領域に堆積したトナーの実際の密度として説明することが出来る。その画質は、ボールドネス(boldness)または暗さ、およびぼやけまたは他の欠陥により判定される。

【0062】

実施例2

実施例1に示したのと同じの画像形成粒子組成物であり、上述の微粉体100重量部が、ヘンシェルミキサーにより、 $200\text{ m}^2/\text{g}$ のBET価を有するR104OCTS処理シリカの1.0重量部と混合された。得られた混合物は、100メッシュのスクリーンを通され、それによってスクリーンを通過した粉体が評価され、実施例2としてラベルを付された。

【0063】

実施例3

実施例1に示したのと同じの画像形成粒子組成物であり、上述の微粉体100重量部が、ヘンシェルミキサーにより、 $300\text{ m}^2/\text{g}$ のBET価を有するR106OCTS処理シリカの0.5重量部と混合された。得られた混合物は、100メッシュのスクリーンを通され、それによってスクリーンを通過した粉体が評価され、実施例3としてラベルを付された。

【0064】

比較例1

実施例1に示したのと同じの画像形成粒子組成物であり、上述の微粉体100重量部が、ヘンシェルミキサーにより、 $200\text{ m}^2/\text{g}$ のBET価を有するRY200シリコンオイル(非環式シリコン)の0.5重量部と混合された。得られた混合物は、100メッシュのスクリーンを通され、それによってスクリーンを通過した粉体が評価され、比較例1としてラベルを付された。

【0065】

比較例2

実施例1に示したのと同じの画像形成粒子組成物であり、上述の微粉体100重量部が、ヘンシェルミキサーにより、 $130\text{ m}^2/\text{g}$ のBET価を有するUS204シリコンオイル(非環式シリコン)の0.5重量部と混合された。得られた混合物は、100メッシュのスクリーンを通され、それによってスクリーンを通過した粉体が評価され、比較例2としてラベルを付された。

【0066】

比較例3

実施例1に示したのと同じの画像形成粒子組成物であり、上述の微粉体100重量部が、ヘンシェルミキサーにより、 $300\text{ m}^2/\text{g}$ のBET価を有するR812シリコンオイル(Degussa)ヘキサメチルジシラン(HMDS)の0.5重量部と混合された。得られた混合物は、100メッシュのスクリーンを通され、それによってスクリーンを

10

20

30

40

50

通過した粉体が評価され、比較例 3 としてラベルを付された。

【 0 0 6 7 】

比較例 4

実施例 1 に示したのと同じの画像形成粒子組成物であり、上述の微粉体 1 0 0 重量部が、シリコンオイルと 3 0 0 m² / g の B E T 価を有する H M D S シリカでダブル処理された H D K H 1 0 1 8 (C l a r i a n t) の 0 . 5 重量部と混合された。得られた混合物は、1 0 0 メッシュのスクリーンを通され、それによってスクリーンを通過した粉体が評価され、比較例 4 としてラベルを付された。

【 0 0 6 8 】

表 1 は、その結果を示す。

【 0 0 6 9 】

【表 1】

表 1

トナー サンプル No.	添加剤 (pph)	密度値		ゴースト値		備考
		N/N	N/L	N/N	N/L	
実施例 1	(0.5) - OCTS (R104) 処理されたシリカ BET = 200	1.45	1.39	0	0	通常の条件では ゴーストなし 低湿化では 非常にわずか
実施例 2	(1.0) - OCTS (R104) 処理されたシリカ BET = 200	1.45	1.46	0	△	通常の条件では ゴーストなし 低湿化ではわずか
実施例 3	(0.5) - OCTS (R106) 処理されたシリカ BET = 300	1.40	1.33	0	0	通常の条件では ゴーストなし 低湿化では 非常にわずか
比較例 1	(0.5) - RY 200 Degussa シリコンオイルで 処理されたシリカ BET = 200	1.46	1.43	△	X	ゴーストが生じ、 低温下では悪い
比較例 2	(0.5) - US 204 Degussa シリコンオイルで 処理されたシリカ BET = 130	1.42		X		低湿下では テストせず
比較例 3	(0.5) - R812 Degussa HMDS で処理されたシリカ BET = 300	1.40		△		低湿下では テストせず
比較例 4	(0.5) - HDKH 1018 クリアントシリコン オイルおよび HMDS で処理されたシリカ BET = 300	1.46		X		低湿下では テストせず

N/N = 常温および常湿条件 (室内条件)

N/L = 常温および低湿条件 (より厳しい)

【 0 0 7 0 】

表 1 において、

O = 最良のケース

△ = 中間のケース

X = 最悪のケース

表 1 では、コピーの画質を検討する際に、当業者による視覚によりゴーストが評価された。0 ~ - 5 のスケールでは、0 は、絶対的に最良のケースであり、- 5 は絶対的に最悪のケースであり、上述の検討が実施された。一般に、“O” のスコアは 0 ~ - 1 を含み、△ は - 2 ~ - 3 を含み、X は - 4 ~ - 5 を含む。

10

20

30

40

50

【 0 0 7 1 】

ミキサーのサイズおよび回転速度は、通常、それぞれ5 - 20リットルおよび1000 - 3000rpmであった。温度および湿度の両方が十分に制御された環境室を用いて、低湿が得られた。温度は+ / - 5 ° Fに制御され、湿度は+ / - 3 % R Hに制御された。

【 0 0 7 2 】

以下の表2は、ゴーストの減少および画質に対するそれぞれの効果に関して実行された実験について見られた一般的傾向を示している。

【 0 0 7 3 】

【表2】

表 2

ゴースト像および画像密度に対する
様々のシリカ処理の効果の一般的比較

シリカ添加剤 処理	ゴースト及び 温度/湿度条件		画像 密度
	N/L	N/N	
線状シリコーン ポリマー	X	Δ	O
OCTS	O	O	O
HMDS ヘキサメチルジシリザン	-	X	O
DDS ジメチルジシリザン	-	X	O

【 0 0 7 4 】

N / N = 常温および常湿条件 (室内条件)

N / L = 常温および低湿条件 (ゴーストについてより厳しい)

O = 最良のケース

= 中間のケース

X = 最悪のケース

以上の明細書における数値範囲および属のどの説明も、すべて本発明の範囲内の可能な値およびサブ範囲、およびすべて可能な属内の種および亜属の説明を固有に含んでいる。

【 0 0 7 5 】

明らかに、以上の説明に照らし、本発明の多くの修正および変形が可能である。従って、請求の範囲の範囲内で、本発明が、本明細書に特に記載されたものを越えて実施されることも可能である。

フロントページの続き

- (74)代理人 100088683
弁理士 中村 誠
- (74)代理人 100108855
弁理士 蔵田 昌俊
- (74)代理人 100075672
弁理士 峰 隆司
- (74)代理人 100109830
弁理士 福原 淑弘
- (74)代理人 100095441
弁理士 白根 俊郎
- (74)代理人 100084618
弁理士 村松 貞男
- (74)代理人 100103034
弁理士 野河 信久
- (74)代理人 100140176
弁理士 砂川 克
- (74)代理人 100092196
弁理士 橋本 良郎
- (74)代理人 100100952
弁理士 風間 鉄也
- (72)発明者 ヒラマ、カズヒロ
アメリカ合衆国、バージニア州 2 3 4 5 6 バージニア・ビーチ、マーガレット・ドライブ 2
2 5 2
- (72)発明者 ナカザト、ケンイチ
アメリカ合衆国、バージニア州 2 3 4 5 6 バージニア・ビーチ、サバンナ・トレイル 2 4 8
8
- (72)発明者 オガタ、ケンゾー
アメリカ合衆国、バージニア州 2 3 4 5 2 バージニア・ビーチ、プリンス・フィリップ・ド
ライブ 6 2 1
- (72)発明者 アサジマ、ケンイチ
アメリカ合衆国、バージニア州 2 3 4 5 5 バージニア・ビーチ、ダルウッド・ミュージズ 1 7
0 4
- (72)発明者 チャン、シャウ - ピン
アメリカ合衆国、バージニア州 2 3 3 2 0 チェサピーク、ノーウッド・アーチ 9 0 2

審査官 鈴木 雅雄

- (56)参考文献 特開平09 - 114126 (JP, A)
特開平03 - 265862 (JP, A)
特開平04 - 070847 (JP, A)
特開平08 - 253321 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03G 9/08
G03G 9/087